




Storage-stable water-based composition for controlling parasitic insects, especially fleas, on animals, e.g. livestock and pets

Patent Number: DE19807633
Publication date: 1999-08-26
Inventor(s): DORN HUBERT (DE); HEUKAMP ULRICH (DE); SIRINYAN KIRKOR (DE)
Applicant(s): BAYER AG (DE)
Requested Patent:  [DE19807633](#)
Application Number: DE19981007633 19980223
Priority Number (s): DE19981007633 19980223
IPC Classification: A01N43/50 ; A01N43/78 ; A01N43/34 ; A01N43/54 ; A01N43/68 ; A01N47/34
EC Classification: [A01N51/00](#), [A01N61/00](#)
Equivalents: AU2623099, BR9908173,  [EP1056343](#) (WO9941986), NO20004188, PL342362, TR200002443T,  [WO9941986](#)

Abstract

Composition for dermal control of parasitic insects on animals comprises (a) 1-20 wt.% of an insect nicotineric acetylcholine receptor agonist or antagonist, (b) 2.5-15 wt.% water, (c) at least 20 wt.% of a solvent selected from alcohols and optionally substituted pyrrolidones, (d) 5-50 wt.% of a solvent selected from cyclic carbonates or lactones, and (e) optional additives selected from thickeners, spreaders, dyes, antioxidants, propellants, preservatives, stickers and emulsifiers.

Data supplied from the esp@cenet database - I2



⑬ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 07 633 A 1**

⑲ Aktenzeichen: 198 07 633.9
⑳ Anmeldetag: 23. 2. 98
㉑ Offenlegungstag: 26. 8. 99

⑤ Int. Cl.⁶:
A 01 N 43/50
A 01 N 43/78
A 01 N 43/34
A 01 N 43/54
A 01 N 43/68
A 01 N 47/34
// (A01N 43/50,43:78,
43:34,43:54,43:68,
47:34)

DE 198 07 633 A 1

⑦① Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:
Sirinyan, Kirkor, Dipl.-Chem. Dr., 51467 Bergisch
Gladbach, DE; Dorn, Hubert, Dr., 42115 Wuppertal,
DE; Heukamp, Ulrich, Dr., 51515 Kürten, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Dermal applizierbare wasserhaltige Formulierungen von Parasitiziden

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft wasserhaltige Formulierungen zur dermalen Bekämpfung von parasitierenden Insekten an Tieren folgender Zusammensetzung:
a) Agonisten oder Antagonisten der nicotinergen Acetylcholinrezeptoren von Insekten in einer Konzentration von 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung;
b) Wasser in einer Konzentration von 2,5 bis 15 Gew.-%;
c) Lösungsmittel aus der Gruppe Alkohole wie Benzylalkohol, Tetrahydrofurfurylalkohol oder gegebenenfalls substituierte Pyrrolidone in einer Konzentration von mindestens 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung;
d) Lösungsmittel aus der Gruppe cyclischer Carbonate oder Lactone in einer Konzentration von 5 bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung;
e) gegebenenfalls weitere Hilfsmittel aus der Gruppe Verdickungsmittel, Spreitmittel, Farbstoffe, Antioxidantien, Treibmittel, Konservierungsstoffe, Haftmittel, Emulgatoren, in einer Konzentration von 0,025 bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung.

DE 198 07 633 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft wasserhaltige Formulierungen zur dermalen Bekämpfung von parasitierenden Insekten an Tieren mittels Agonisten oder Antagonisten der nicotinergen Acetylcholinrezeptoren von Insekten.

Agonisten oder Antagonisten der nicotinergen Acetylcholinrezeptoren von Insekten sind bekannt. Zu ihnen gehören die Nicotiny-Insektizide und ganz besonders die Chlornicotinyl-Insektizide. Ihre Anwendung gegen Flöhe ist bekannt z. B. aus WO 93/24002 und EP-A 682 869.

Es wurden nun neue wasserhaltige Formulierungen zur dermalen Anwendung von Agonisten oder Antagonisten der nicotinergen Acetylcholinrezeptoren von Insekten gefunden, die sich besonders zur dermalen Bekämpfung parasitierender Insekten wie Flöhe, Läuse oder Fliegen an Tieren eignen und sich durch ihre hervorragende Lagerstabilität bei tiefen Temperaturen (bis zu -30°C) auszeichnen.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen haben folgende Zusammensetzung:

a) Agonisten oder Antagonisten der nicotinergen Acetylcholinrezeptoren von Insekten in einer Konzentration von 1 bis 20 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung;

b) Wasser in einer Konzentration von 2,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung;

c) Lösungsmittel aus der Gruppe Alkohole wie Benzylalkohol, Tetrahydrofurfurylalkohol oder gegebenenfalls substituierte Pyrrolidone in einer Konzentration von mindestens 20 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung;

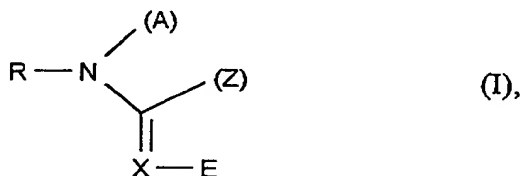
d) Lösungsmittel aus der Gruppe cyclischer Carbonate oder Lactone in einer Konzentration von 5 bis 50 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung;

e) gegebenenfalls weitere Hilfsmittel aus der Gruppe Verdickungsmittel, Spreitmittel, Farbstoffe, Antioxidantien, Treibmittel, Konservierungsstoffe, Haftmittel, Emulgatoren, in einer Konzentration von bevorzugt 0,025 bis zu 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung.

Agonisten oder Antagonisten der nicotinergen Acetylcholinrezeptoren von Insekten sind bekannt z. B. aus Europäische Offenlegungsschriften Nr. 464 830, 428 941, 425 978, 386 565, 383 091, 375 907, 364 844, 315 826, 259 738, 254 859, 235 725, 212 600, 192 060, 163 855, 154 178, 136 636, 303 570, 302 833, 306 696, 189 972, 455 000, 135 956, 471 372, 302 389; Deutsche Offenlegungsschriften Nr. 36 39 877, 37 12 307; Japanische Offenlegungsschriften Nr. 03 220 176, 02 207 083, 63 307 857, 63 287 764, 03 246 283, 04 9371, 03 279 359, 03 255 072; US-Patentschriften Nr. 5 034 524, 4 948 798, 4 918 086, 5 039 686, 5 034 404; PCT-Anmeldungen Nr. WO 91/17 659, 91/4965; Französische Anmeldung Nr. 2 611 114; Brasilianische Anmeldung Nr. 88 03 621.

Auf die in diesen Publikationen beschriebenen Verbindungen und ihre Herstellung wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen.

Diese Verbindungen lassen sich bevorzugt durch die allgemeine Formel (I) wiedergeben



in welcher

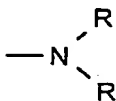
R für Wasserstoff, gegebenenfalls substituierte Reste der Gruppe Acyl, Alkyl, Aryl, Aralkyl, Heteroaryl oder Heteroarylalkyl steht;

A für eine monofunktionelle Gruppe aus der Reihe Wasserstoff, Acyl, Alkyl, Aryl steht oder für eine bifunktionelle Gruppe steht, die mit dem Rest Z verknüpft ist;

E für einen elektronenziehenden Rest steht;

X für die Reste $-\text{CH}=\text{}$ oder $=\text{N}-$ steht, wobei der Rest $-\text{CH}=\text{}$ anstelle eines H-Atoms mit dem Rest Z verknüpft sein kann;

Z für eine monofunktionelle Gruppe aus der Reihe Alkyl, $-\text{O}-\text{R}$, $-\text{S}-\text{R}$,



steht,

wobei R für gleiche oder verschiedene Reste steht und die oben angegebene Bedeutung hat, oder für eine bifunktionelle Gruppe steht, die mit dem Rest A oder dem Rest X verknüpft ist.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher die Reste folgende Bedeutung haben:

R steht für Wasserstoff sowie für gegebenenfalls substituierte Reste aus der Reihe Acyl, Alkyl, Aryl, Aralkyl, Heteroaryl, Heteroarylalkyl, Heterocyclalkyl.

Als Acylreste seien genannt Formyl, Alkylcarbonyl, Arylcarbonyl, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, (Alkyl)-(Aryl)-phosphoryl, die ihrerseits substituiert sein können.

Als Alkyl seien genannt C_{1-10} -Alkyl, insbesondere C_{1-4} -Alkyl, im einzelnen Methyl, Ethyl, i-Propyl, sec.- oder t.-Butyl, die ihrerseits substituiert sein können.

Als Aryl seien genannt Phenyl, Naphthyl, insbesondere Phenyl.

Als Aralkyl seien genannt Phenylmethyl, Phenylethyl.

Als Heteroaryl seien genannt Heteroaryl mit bis zu 10 Ringatomen und N, O, S insbesondere N als Heteroatomen. Im einzelnen seien genannt Thienyl, Furyl, Thiazolyl, Imidazolyl, Pyridyl, Benzthiazolyl.

Als Heteroarylalkyl seien genannt Heteroarylmethyl, Heteroarylethyl wobei Heteroaryl bevorzugt bis zu 6 Ringatomen und N, O, S, insbesondere N als Heteroatome enthält, besonders bevorzugt seien die oben angegebenen Heteroarylreste genannt.

Als Heterocyclyl sei genannt Tetrahydrofuranlyl.

Als Substituenten seien beispielhaft und vorzugsweise aufgeführt:

Alkyl mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl und n-, i- und t-Butyl; Alkoxy mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, wie Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propyloxy und n-, i- und t-Butyloxy; Alkylthio mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, wie Methylthio, Ethylthio, n- und i-Propylthio und n-, i- und t-Butylthio; Halogenalkyl mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise 1 bis 5, insbesondere 1 bis 3 Halogenatomen, wobei die Halogenatome gleich oder verschieden sind und als Halogenatome, vorzugsweise Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere Fluor stehen, wie Trifluormethyl; Hydroxy; Halogen, vorzugsweise Fluor, Chlor, Brom und Jod, insbesondere Fluor, Chlor und Brom; Cyano; Nitro; Amino; Monoalkyl- und Dialkylamino mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen je Alkylgruppe, wie Methylamino, Methyl-ethyl-amino, n- und i-Propylamino und Methyl-n-butylamino; Carboxyl; Carbalkoxy mit vorzugsweise 2 bis 4, insbesondere 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, wie Carbomethoxy und Carboethoxy; Sulfo ($-\text{SO}_3\text{H}$); Alkylsulfonyl mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, wie Methylsulfonyl und Ethylsulfonyl; Arylsulfonyl mit vorzugsweise 6 oder 10 Arylkohlenstoffatomen, wie Phenylsulfonyl sowie Heteroaryl-amino und Heteroarylalkyl-amino wie Chlorpyridyl-amino und Chlorpyridylmethylamino.

A steht besonders bevorzugt für Wasserstoff sowie für gegebenenfalls substituierte Reste aus der Reihe Acyl, Alkyl, Aryl, die bevorzugt die bei R angegebenen Bedeutungen haben. A steht ferner für eine bifunktionelle Gruppe. Genannt sei gegebenenfalls substituiertes Alkyl mit 1-4, insbesondere 1-2 C-Atomen, wobei als Substituenten die weiter oben aufgezählten Substituenten genannt seien und wobei die Alkylengruppen durch Heteroatome aus der Reihe N, O, S unterbrochen sein können.

A und Z können gemeinsam mit den Atomen, an welche sie gebunden sind, einen gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Ring bilden. Der heterocyclische Ring kann weitere 1 oder 2 gleiche oder verschiedene Heteroatome und/oder Heterogruppen enthalten. Als Heteroatome stehen vorzugsweise Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff und als Heterogruppen N-Alkyl, wobei Alkyl der N-Alkyl-Gruppe vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatome enthält. Als Alkyl seien Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl und n-, i- und t-Butyl genannt. Der heterocyclische Ring enthält 5 bis 7, vorzugsweise 5 oder 6 Ringglieder.

Als Beispiele für den heterocyclischen Ring seien Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin, Hexamethylenimin, Hexahydro-1,3,5-triazin, Morphin, Oxadiazin genannt, die gegebenenfalls bevorzugt durch Methyl substituiert sein können.

E steht für einen elektronenziehenden Rest, wobei insbesondere NO_2 , CN, Halogenalkylcarbonyl wie 1-5-Halogen- C_1 - C_4 -carbonyl, insbesondere COCF_3 sowie Alkylsulfonyl und Halogenalkylsulfonyl wie 1-5-Halogen- C_1 - C_4 -sulfonyl, insbesondere SO_2CF_3 , genannt seien.

X steht für $-\text{CH=}$ oder $-\text{N=}$

Z steht für gegebenenfalls substituierte Reste Alkyl, $-\text{OR}$, $-\text{SR}$, $-\text{NRR}$ (R gleich oder verschieden), wobei R und die Substituenten bevorzugt die oben angegebene Bedeutung haben.

Z kann außer dem obengenannten Ring gemeinsam mit dem Atom, an welches es gebunden ist und dem Rest



an der Stelle von X einen gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Ring bilden. Der heterocyclische Ring kann weitere 1 oder 2 gleiche oder verschiedene Heteroatome und/oder Heterogruppen enthalten. Als Heteroatome stehen vorzugsweise Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff und als Heterogruppen N-Alkyl, wobei die Alkyl oder N-Alkyl-Gruppe vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatome enthält. Als Alkyl seien Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl und n-, i- und t-Butyl genannt. Der heterocyclische Ring enthält 5 bis 7, vorzugsweise 5 oder 6 Ringglieder.

Als Beispiele für den heterocyclischen Ring seien Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin, Hexamethylenimin, Morphin und N-Methylpiperazin genannt.

Besonders erwähnt sei außerdem die Verwendung von Verbindungen der Formel (I), die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Reste in Formel (I) folgende Bedeutung haben:

R steht für gegebenenfalls substituierte Reste aus der Reihe Heteroarylmethyl oder Heteroarylethyl, wobei als Heteroaryl genannt sei: Thienyl, Furyl, Thiazolyl, Imidazolyl, Pyridyl, Benzthiazolyl.

Als Substituenten seien aufgeführt:

Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Trifluormethyl; Hydroxy; Fluor, Chlor und Brom; Cyano; Nitro; Amino;

A steht für Wasserstoff sowie für eine mit dem Rest Z verknüpfte bifunktionelle gegebenenfalls substituierte Alkylengruppe mit 2 C-Atomen, wobei als Substituenten die weiter oben aufgezählten Substituenten genannt seien und wobei die Alkylengruppe durch 1 Heteroatom aus der Reihe N, O, S unterbrochen sein kann,

A und Z können gemeinsam mit den Atomen, an welche sie gebunden sind, einen gesättigten oder ungesättigten 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden. Der heterocyclische Ring kann weitere 1 oder 2 gleiche oder verschiedene Heteroatome und/oder Heterogruppen enthalten. Als Heteroatome stehen Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff und als Heterogruppen N-Alkyl, wobei Alkyl der N-Alkyl-Gruppe 1 oder 2 Kohlenstoffatome enthält.

E steht für NO_2 , CN.

X steht für -CH= oder -N=

Z steht für gegebenenfalls substituierte Reste Alkyl, -OR', -SR', -NR'R' (die Reste R' sind gleich oder verschieden), wobei R und die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R' steht für Wasserstoff sowie für gegebenenfalls substituierte Reste aus der Reihe Acyl, Alkyl, Aryl, Aralkyl, Heteroaryl, Heteroarylalkyl.

Als Acylreste seien genannt Formyl, Alkylcarbonyl, Arylcarbonyl, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, (Alkyl)-(Aryl)-phosphoryl.

Als Alkyl sei C₁₄-Alkyl genannt.

Als Aryl sei Phenyl genannt.

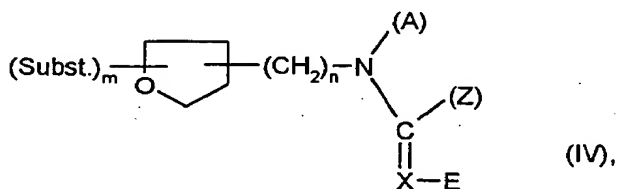
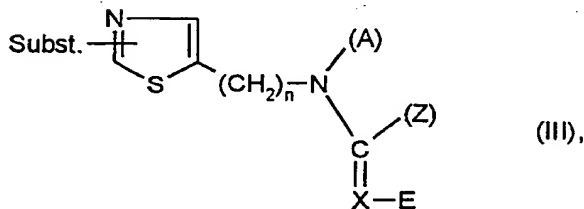
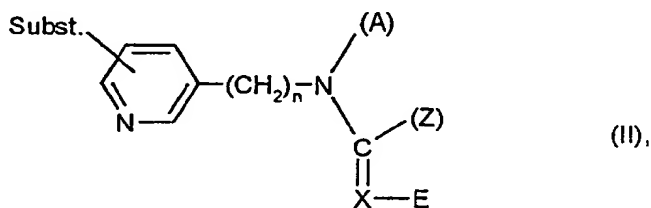
Als Aralkyl seien genannt Phenylmethyl, Phenylethyl.

Als Heteroarylalkyl seien genannt Heteroarylmethyl, Heteroarylethyl, wobei als Heteroaryl genannt sei Thienyl, Furyl, Thiazolyl, Imidazolyl, Pyridyl, Benzthiazolyl.

Als Substituenten der Reste R' seien aufgeführt:

Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen, wobei die Halogenatome gleich oder verschieden sind und als Halogenatome, Fluor, Chlor oder Brom, stehen, Hydroxy; Fluor, Chlor und Brom; Cyano; Nitro; Amino; Monoalkyl- und Dialkylamino mit vorzugsweise 1 oder 2 Kohlenstoffatomen je Alkylgruppe, Carboxyl; Carbalkoxy mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, Sulfo (-SO₃H); Alkylsulfonyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, Phenylsulfonyl, Chlorpyridylamino und Chlorpyridylmethyldamino.

Als ganz besonders bevorzugt erfindungsgemäß verwendbare Verbindungen seien Verbindungen der allgemeinen Formeln (II), (III) und (IV) genannt:



in welchen

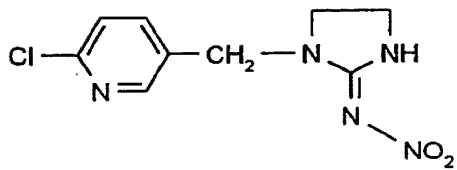
n für 1 oder 2 steht,

m für 0, 1 oder 2 steht,

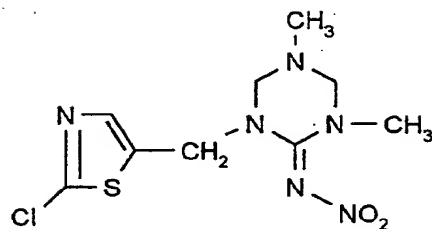
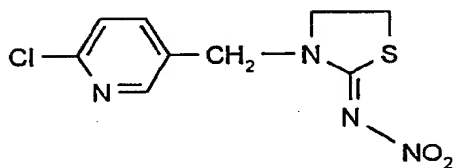
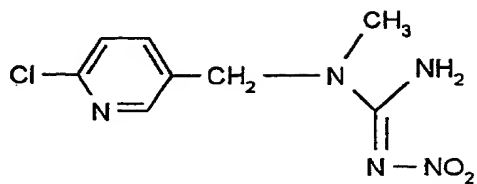
Subst. für einen der oben aufgeführten Substituenten, insbesondere für Halogen, ganz besonders für Chlor, steht,

A, Z, X und E die oben angegebenen Bedeutungen haben.

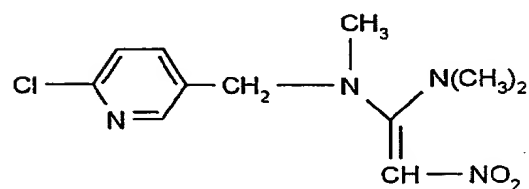
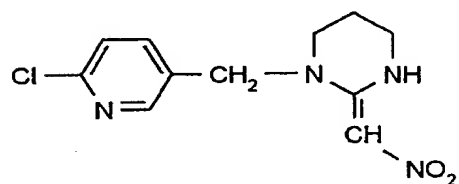
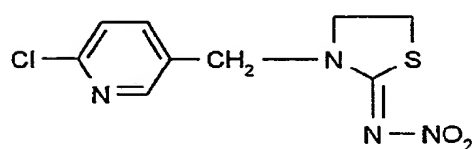
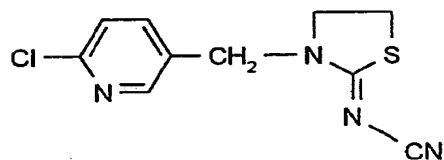
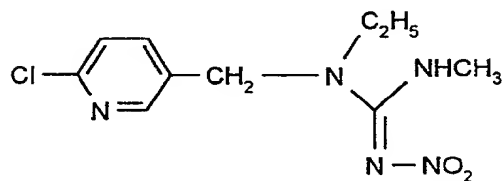
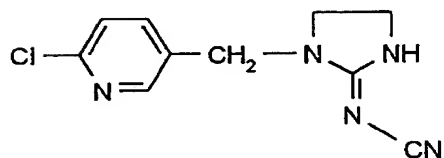
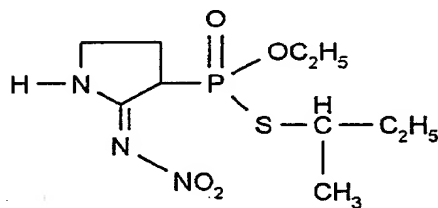
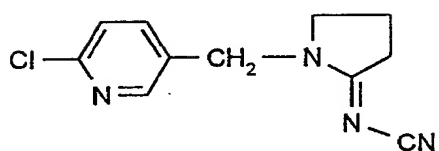
Im einzelnen seien folgende Verbindungen genannt:

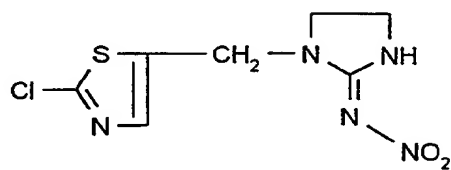
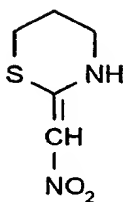
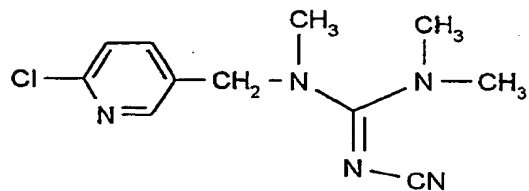
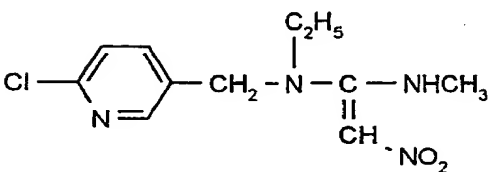
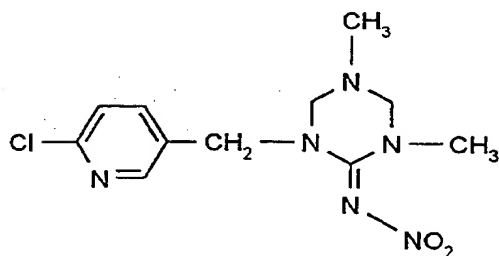
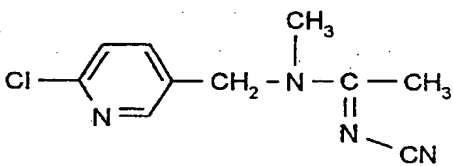
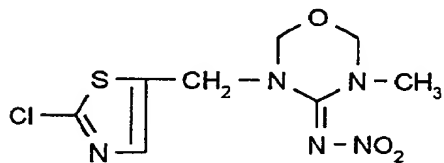
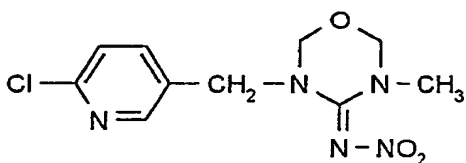
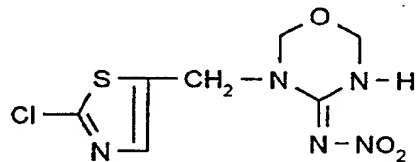
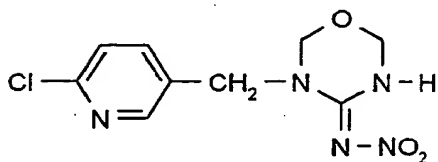
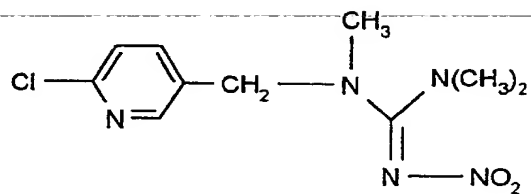
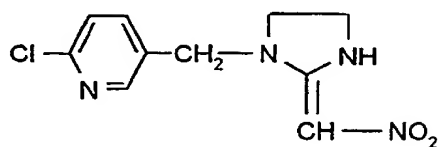


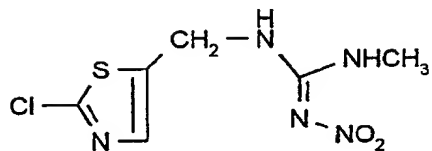
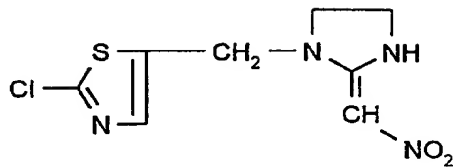
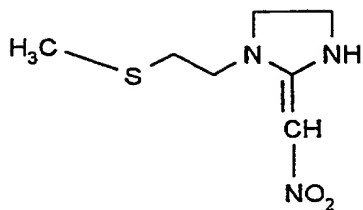
Imidacloprid



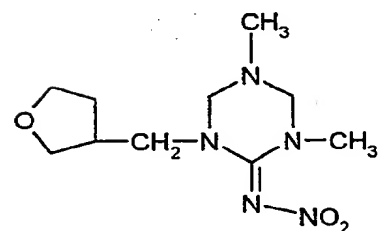
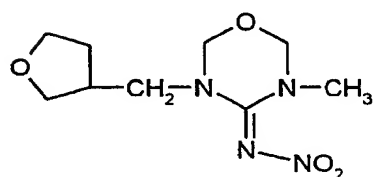
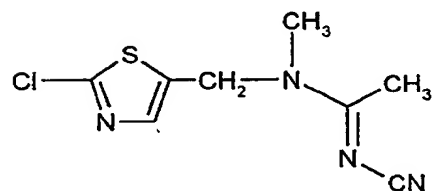
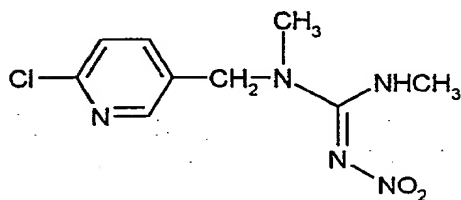
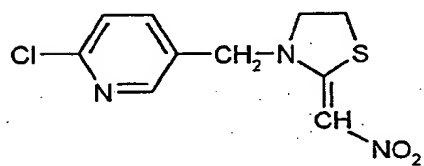
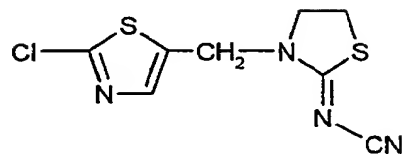
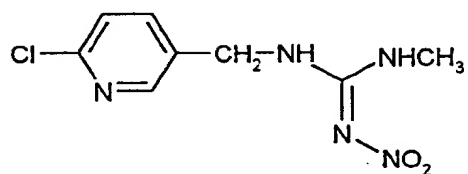
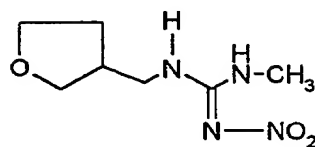
AKD 1022



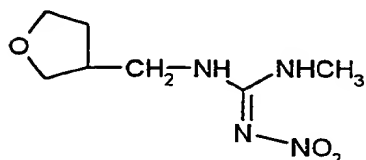
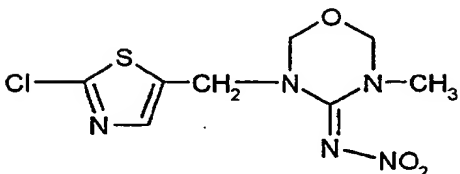
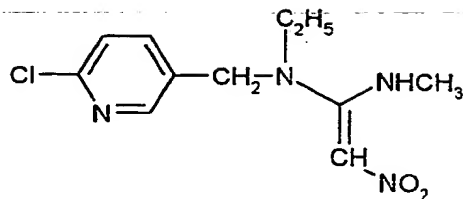
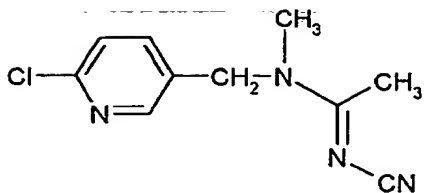




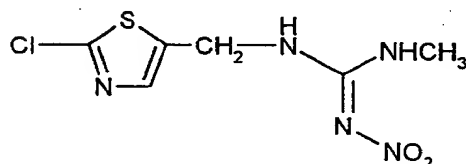
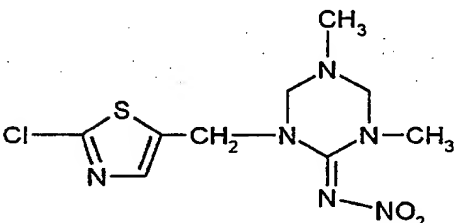
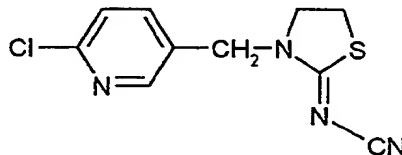
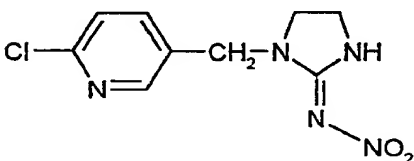
Ti435



Besonders hervorgehoben seien die Verbindungen



Weiterhin besonders hervorgehoben seien die Verbindungen



Die erfindungsgemäßen Formulierungen enthalten den Wirkstoff in Konzentrationen von 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 12,5 Gew.-%.

Im allgemeinen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, Mengen von etwa 0,5 bis etwa 50 mg, bevorzugt 1 bis 20 mg, Wirkstoff je Körpergewicht pro Tag zur Erzielung wirksamer Ergebnisse zu verabreichen.

Die Formulierung enthält 2,5 bis 15 Gew.-% Wasser, bevorzugt sind 4 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt sind ca. 5 Gew.-% Wasser. Durch Zusatz des Wassers wird überraschenderweise eine beträchtliche Verbesserung der Kältestabilität der Formulierung gegen Ausfällen des Wirkstoffs bei niedrigen Temperaturen erzielt.

Als Lösungsmittel kommen in Frage:

Alkohole wie Benzylalkohol oder Tetrahydrofurfurylalkohol oder gegebenenfalls substituierte Pyrrolidone wie Pyrrolidon-2, 1-(C₂₋₂₀-Alkyl)-pyrrolidon-2, insbesondere 1-Ethylpyrrolidon, 1-Octylpyrrolidon, 1-Dodecylpyrrolidon, 1-Isopropylpyrrolidon, 1-(s.- oder t.- oder n-Butyl)-pyrrolidon, 1-Hexylpyrrolidon, 1-(C₂₋₁₀-Alkenyl)-pyrrolidon-2 wie 1-Vinylpyrrolidon-2, 1-(C₃₋₈-Cydoalkyl)-pyrrolidon-2 wie 1-Cyclohexylpyrrolidon, 1-(C₁₋₆-Hydroxyalkyl)-pyrrolidon-2, 1-(C₁₋₆-Alkoxy-C₁₋₆-alkyl)-pyrrolidon-2 wie 1-(2-Hydroxyethyl)-pyrrolidon, 1-(3-Hydroxypropyl)-pyrrolidon, 1-(2-Methoxyethyl)-pyrrolidon, 1-(3-Methoxypropyl)-pyrrolidon, ferner 1-Benzylpyrrolidon. Besonders genannt sei Benzylalkohol. Diese Lösungsmittel werden in Mischung mit weiteren Lösungsmitteln (Colösungsmitteln) eingesetzt.

Sie liegen vor in einer Konzentration von mindestens 40 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis 80 Gew.-%.

Als Colösungsmittel kommen in Frage: cyclische Carbonate oder Lactone. Als solche seien genannt: Ethylencarbonat, Propylencarbonat, γ -Butyrolacton.

Sie liegen vor in einer Konzentration von 5,0 bis zu 50 Gew.-%, bevorzugt von 7,5 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 50 Gew.-%.

Die Summe von Wirkstoffen, Lösungsmitteln und Hilfsstoffen muß 100 Gew.-% betragen.

Als weitere Hilfsmittel kommen in Frage: Konservierungsmittel wie Benzylalkohol (nicht erforderlich falls bereits als Lösungsmittel vorhanden), p-Hydroxybenzoesäureester, n-Butanol.

Verdickungsmittel wie: Anorganische Verdickungsmittel wie Bentonite, kolloidale Kieselsäure, Aluminiummonostearat, organische Verdickungsmittel wie Cellulosederivate, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone und deren Copolymere, Acrylate und Methacrylate.

Als Farbstoffe seien genannt alle zur Anwendung am Tier zugelassenen Farbstoffe, die gelöst oder suspendiert sein können.

Hilfsstoffe sind auch spreitende Öle wie Adipinsäure-di-2-ethylhexylester, Isopropylmyristat, Dipropylenglykolphosphat, cyclische und acyclische Silikonöle wie Dimetikone und ferner deren Co- und Terpolymerisate mit Ethylenoxid, Propylenoxid und Formalin, Fettsäureester, Triglyceride, Fettalkohole.

Antioxidantien sind Sulfite oder Metabisulfite wie Kaliummetabisulfit, Ascorbinsäure, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Tocopherol und Vitamin E.

Ihre Menge kann im Bereich 0,01 bis 5,0% (bezogen auf die gesamte Formulermasse) breit variiert werden, wobei die Mengen zwischen 0,05 bis 3,0 zu bevorzugen sind. Die besonders bevorzugten Mengen liegen im Bereich 0,075 bis 2,5%. Bevorzugte Antioxidantien sind Butylhydroxytoluol, Tocopherol und Vitamin E.

Lichtschutzmittel sind z. B. Stoffe aus der Klasse der Benzophenone oder Novantisolsäure.

Haftmittel sind z. B. Cellulosederivate, Stärkederivate, Polyacrylate, natürliche Polymere wie Alginate, Gelatine.

Hilfsstoffe sind auch Emulgatoren wie nichtionogene Tenside, z. B. polyoxyethyliertes Rizinusöl, polyoxyethyliertes Sorbitan-monooleat, Sorbitanmonostearat, Glycerinmonostearat, Polyoxyethylstearat, Alkylphenolpolyglykoether; ampholytische Tenside wie Di-Na-N-lauryl-β-iminodipropionat oder Lecithin;

anionaktive Tenside, wie Na-Laurylsulfat, Fettalkoholethersulfate, Mono/Dialkylpolyglykoetherorthosphorsäureester-monoethanolaminsalz;

kationaktive Tenside wie Cetyltrimethylammoniumchlorid.

Weitere Hilfsstoffe sind Mittel mit denen die erfindungsgemäßen Formulierungen auf die Haut gesprüht oder gespritzt werden können. Dabei handelt es sich um die für Spraydosen benötigten üblichen Treibgase wie Propan, Butan, Dimethylether, CO₂ oder halogenierte Niedrigalkane, bzw. deren Mischungen untereinander.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen eignen sich bei günstiger Warmblüttoxizität zur Bekämpfung von parasitierenden Insekten, die in der Tierhaltung und Tierzucht bei Haus- und Nutztieren sowie Zoo-, Labor-, Versuchs- und Hobbytieren vorkommen. Sie sind dabei gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien der Schädlinge sowie gegen resistente und normal sensible Arten der Schädlinge wirksam.

Zu den Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Anoplura z. B. Haematopinus spp., Linognathus spp., Solenopotes spp., Pediculus spp., Pthirus spp.;

aus der Ordnung der Mallophaga z. B. Trimenopon spp., Menopon spp., Eomenacanthus spp., Menacanthus spp., Trichodectes spp., Felicola spp., Damalinae spp., Bovicola spp.;

aus der Ordnung der Diptera z. B. Chrysops spp., Tabanus spp., Musca spp., Hydrotaea spp., Muscina spp., Haematobosca spp., Haematobia spp., Stomoxys spp., Fannia spp., Glossina spp., Lucilia spp., Calliphora spp., Auchmeromyia spp., Cordylobia spp., Cochliomyia spp., Chrysomyia spp., Sarcophaga spp., Wohlfartia spp., Gasterophilus spp., Oestromyia spp., Oedemagena spp., Hypoderma spp., Oestrus spp., Rhinoestrus spp., Melophagus spp., Hippobosca spp.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z. B. Ctenocephalides spp., Echidnophaga spp., Ceratophyllus spp.

Besonders hervorgehoben sei die Wirkung gegen Siphonaptera, insbesondere gegen Flöhe.

Zu den Nutz- und Zuchtieren gehören Säugetiere wie z. B. Rinder, Pferde, Schafe, Schweine, Ziegen, Kamele, Waserbüffel, Esel, Kaninchen, Damwild, Rentiere, Pelztiere wie z. B. Nerze, Chinchilla, Waschbär, Vögel wie z. B. Hühner, Gänse, Puten, Enten.

Zu Labor- und Versuchstieren gehören Mäuse, Ratten, Meerschweinchen, Goldhamster, Hunde und Katzen.

Zu den Hobbytieren gehören Hunde und Katzen.

Die Anwendung kann sowohl prophylaktisch als auch therapeutisch erfolgen.

In den erfindungsgemäßen Formulierungen können auch weitere Wirkstoffe enthalten sein. Zu den weiteren Wirkstoffen gehören Insektizide wie phosphorhaltige Verbindungen, d. h. Phosphor- oder Phosphorsäureester, natürliche oder synthetische Pyrethroide, Carbamate, Amidine, Juvenilhormone und juvenoide synthetische Wirkstoffe, sowie Chitinsynthesenhemmer wie Diärylether und Benzoylharnstoffe.

Zu den Phosphor- oder Phosphorsäureestern gehören:

0-Ethyl-0-(8-chinolyl)phenyl-thiophosphat (Quintiofos).

0,0-Diethyl-0-(3-chloro-4-methyl-7-coumarinyl)-thiophosphat (Coumaphos).

0,0-Diethyl-0-phenylglyoxylonitril-oxim-thiophosphat (Phoxim).

0,0-Diethyl-0-cyanochlorbenzaldoxim-thiophosphat (Chlorphoxim).

0,0-Diethyl-0-(4-bromo-2,5-dichlorphenyl)-phosphorothionat (Bromophos-ethyl).

0,0,0',0'-Tetraethyl-S,S'-methylene-di(phosphorodithionat) (Ethion).

2,3-p-Dioxanedithiol-S,S-bis(0,0-diethylphosphorodithionat).

2-Chlor-1-(2,4-dichlorphenyl)-vinyl-diethylphosphat (Chlorfenvinphos).

0,0-Dimethyl-0-(3-methyl-4-methylthiophenyl)-thionophosphorsäureester (Fenthion).

Zu den Carbamaten gehören:

2-Isopropoxyphenylmethylcarbamate (Propoxur).

1-Naphthyl-N-methylcarbamate (Carbaryl).

Zu den synthetischen Pyrethroiden zählen:

3-[2-(4-Chlorphenyl)-2-chlorvinyl]-2,2-dimethyl-cyclo-propancarbonsäure [α-cyano-4-fluor-3-phenoxy)-benzyl]-ester (Flumethrin).

2,2-Dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cydopropancarbonsäure-α-cyano(4-fluor-3-phenoxy)-benzyl-ester (Cyfluthrin) und seine Enantiomere und Stereoisomere,

α-Cyano-3-phenoxybenzyl(±)-cis, trans-3-(2,2-dibromvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat (Deltamethrin).

2,2-Dimethyl-3-(2,2-dichlorvinyl)-cyclopropancarbonsäure-α-cyano-3-phenoxybenzylester (Cypermethrin).

3-Phenoxybenzyl(±)-cis, trans-3-(2,2-dichlorvinyl)-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat (Permethrin).

α -(p-Cl-phenyl)-isovaleriansäure- α -cyano-3-phenoxy-benzylester (Fenvalerate),

2-Cyano-3-phenoxybenzyl-2-(2-chlor- α,α,α -trifluor-p-toluidino)-3-methylbutyrat (Fluvalinate).

Zu den Amidinen gehören:

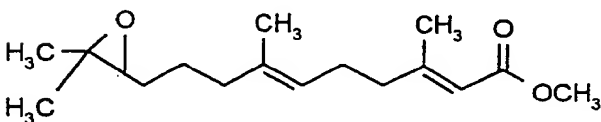
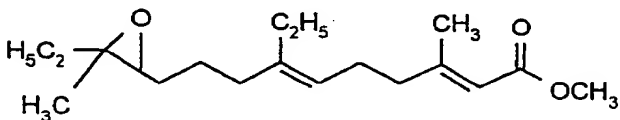
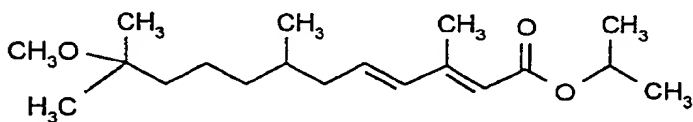
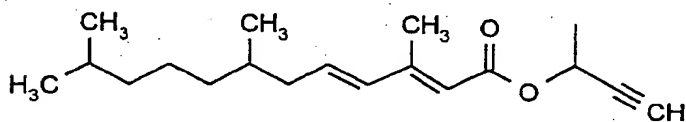
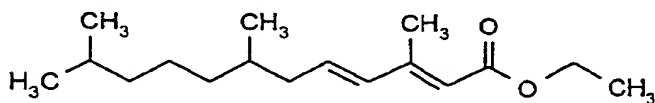
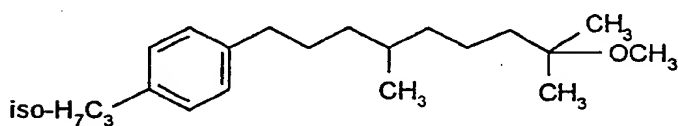
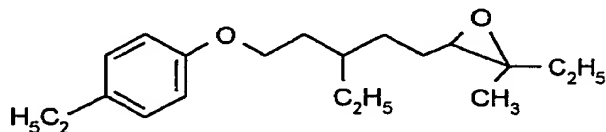
3-Methyl-2-[2,4-dimethyl-phenylimino]-thiazolin,

5 2-(4-Chlor-2-methylphenylimino)-3-methylthiazolidin,

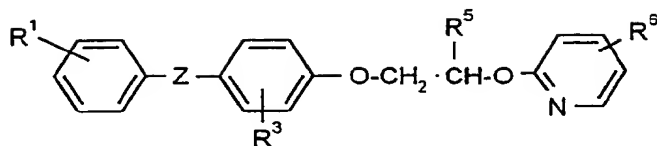
2-(4-Chlor-2-methylphenylimino)-3-(isobutyl-1-enyl)-thiazolidin

1,5-Bis-(2,4-dimethylphenyl)-3-methyl-1,3,5-triazapenta-1,4-dien (Amitraz).

Cyclische Makrolithe wie Ivermectine und Abamectine. Hierzu sei beispielsweise 5-0-Dimethyl-22,23-dihydroavermectin-A_{1a}, -22,23-dihydroavermectin B_{1a} und 22,23-dihydroavermectin B_{b1} (vgl. beispielsweise WHO, F.A. Series 27, S. 27-73 (1991)) erwähnt. Zu den Juvenilhormonen und juvenilhormonartigen Substanzen gehören insbesondere Verbindungen der folgenden Formeln:

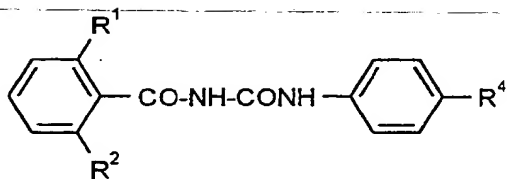


Zu den substituierten Diarylethern gehören insbesondere



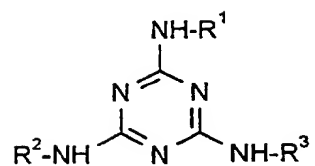
R ¹	R ³	R ⁵	R ⁶	Z
H	H	CH ₃	H	O
H	H	CH ₃	2-Cl	O
5-F	H	CH ₃	H	O
H	H	CF ₃	H	O
H	H	C ₂ H ₅	H	O
H	H	H	H	O
H	H	CH ₃	H	CH ₂
H	H	CH ₃	H	C(CH ₃) ₂

Zu den Benzoylhamstoffen gehören Verbindungen der Formel



R ¹	R ²	R ⁴
H	Cl	CF ₃
Cl	Cl	CF ₃
F	F	CF ₃
H	F	CF ₃
H	Cl	SCF ₃
F	F	SCF ₃
H	F	SCF ₃
H	Cl	OCF ₃
F	F	OCF ₃
H	F	OCF ₃
F	F	
F	F	
F	F	

Zu den Triazinen gehören Verbindungen der Formel



R ¹	R ²	R ³
Cyclopropyl	H	H
Cyclopropyl	H	CH ₃
Cyclopropyl	H	C ₂ H ₅
Cyclopropyl	H	C ₃ H _{7-n}
Cyclopropyl	H	C ₄ H _{9-n}
Cyclopropyl	H	C ₅ H _{11-n}
Cyclopropyl	H	C ₆ H _{13-n}
Cyclopropyl	H	C ₇ H _{15-n}

R ¹	R ²	R ³
Cyclopropyl	H	C ₈ H _{17-n}
Cyclopropyl	H	C ₁₂ -H _{25-n}
Cyclopropyl	H	CH ₂ -C ₄ H _{9-n}
Cyclopropyl	H	CH ₂ CH(CH ₃)C ₂ H ₅
Cyclopropyl	H	CH ₂ CH=CH ₂
Cyclopropyl	Cl	C ₂ H ₅
Cyclopropyl	Cl	C ₆ H _{13-n}
Cyclopropyl	Cl	C ₈ H _{17-n}
Cyclopropyl	Cl	C ₁₂ H _{25-n}
Cyclopropyl	H	Cyclopropyl
Cyclopropyl	H	COCH ₃
Cyclopropyl	H	COCH ₃ HCl
Cyclopropyl	H	COC ₂ H ₅ HCl
Cyclopropyl	H	COC ₂ H ₅
Cyclopropyl	H	COC ₃ H _{7-n}
Cyclopropyl	H	COC ₃ H _{7-i}
Cyclopropyl	H	COC ₄ H _{9-t} HCl
Cyclopropyl	H	COC ₄ H _{9-n}
Cyclopropyl	H	COC ₆ H _{13-n}

R ¹	R ²	R ³
Cyclopropyl	H	COC ₁₁ -H _{23-n}
Cyclopropyl	COCH ₃	COC ₂ H ₅
Cyclopropyl	COC ₃ H _{7-n}	COC ₆ H _{13-n}
Cyclopropyl	COCH ₃	COC ₃ H _{7-n}
Cyclopropyl	COC ₂ H ₅	COC ₃ H _{7-n}
Cyclopropyl	H	COCyclopropyl
Cyclopropyl	COCyclopropyl	COCyclopropyl
Cyclopropyl	COCH ₃	COCH ₃
Isopropyl	H	H
Isopropyl	H	COCH ₃
Isopropyl	H	COC ₃ H _{7-n}
Cyclopropyl	H	CONHCH ₃
Cyclopropyl	H	CONHC ₃ H _{7-i}
Cyclopropyl	CONHCH ₃	CONHCH ₃
Cyclopropyl	H	SCNHCH ₃
Cyclopropyl	H	CONHCH ₂ CH=CH ₂
Cyclopropyl	CONHCH ₂ CH=CH ₂	CONHCH ₂ CH=CH ₂
Cyclopropyl	CSNHCH ₃	CSNHCH ₃

Besonders hervorgehoben seien die weiteren Wirkstoffe mit den common names Propoxur, Cyfluthrin, Flumethrin, Pyriproxyfen, Methoprene, Diazinon, Amitraz, Fenthion, Levamisol und Ivermectin.

In den folgenden Beispielen wird als Wirkstoff 1-[(6-Chlor-3-pyridinyl)methyl]-N-nitro-2-imidazolidinium (common name Imidacloprid) eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen zeichnen sich durch ihre Stabilität bei Temperaturen im Bereich von +60°C bis -30°C aus. Aus diesem Grund sind für ihre Lagerung und für ihren Versand keine besonderen Maßnahmen erforderlich.

Beispiel 1

Imidacloprid	10 g
Wasser	10 g
Propylencarbonat	45 g
Benzylalkohol	34,8 g
®Belsil DMC 6031	1 g

DE 198 07 633 A 1

(Ein Polysiloxancopolymerisat der Fa. Wacker GmbH,
D-81737 München)

Butylhydroxytoluol 0,2 g

5

Beispiel 2

Imidacloprid 10 g

Wasser 10 g

n-Octylpyrrolidon-2 34,5 g

10 γ -Butyrolacton 44,5 g

®Belsil L 066 1 g

(Ein Polysiloxancopolymerisat der Fa. Wacker GmbH,
D-81737 München)

15

Beispiel 3

Imidacloprid 10 g

Wasser 10 g

20 Ethylencarbonat 5 g

Benzylalkohol 74,8 g

Butylhydroxytoluol 0,1 g

®Belsil DM C 6031 0,1 g

25 (Polysiloxancopolymerisat)

Beispiel 4

30 Imidacloprid 10,0 g

Benzylalkohol 62,4 g

Propylencarbonat 17,5 g

Wasser 10,0 g

Butylhydroxytoluol 0,1 g

35

Beispiel 5

Imidacloprid 10,0 g

Benzylalkohol 65,0 g

40 Propylencarbonat 15,0 g

Isopropylmyristat 3,8 g

Wasser 6,0 g

Butylhydroxytoluol 0,2 g

45

Beispiel 6

Imidacloprid 10,0 g

Benzylalkohol 62,5 g

50 Propylencarbonat 17,4 g

Butylhydroxytoluol 0,1 g

Wasser 10,0 g

55

Beispiel 7

Imidacloprid 10,0 g

Benzylalkohol 70,0 g

Propylencarbonat 17,4 g

60 Wasser 2,5 g

Butylhydroxytoluol 0,1 g

Beispiel 8

65

Imidacloprid 10,0 g

Pyriproxyfen 1,0 g

DE 198 07 633 A 1

Benzylalkohol	65,0 g
Wasser	5,0 g
Propylencarbonat	18,9 g
Butylhydroxytoluol	0,1 g

Beispiel 9

Imidacloprid	10,0 g
Triflururon	2,5 g
Benzylalkohol	60,0 g
Wasser	7,5 g
Propylencarbonat	27,5 g

Beispiel 10

Imidacloprid	10,0 g
Flumetrim	2,0 g
Benzylalkohol	60,0 g
Propylencarbonat	18,0 g
Wasser	10,0 g

Beispiel 11

Imidacloprid	10,0 g
Benzylalkohol	60,0 g
Ethylencarbonat	10,0 g
Propylencarbonat	10,0 g
Wasser	9,8 g
Butylhydroxytoluol	0,2 g

Beispiel 12

Imidacloprid	10,0 g
Benzylalkohol	67,0 g
Propylencarbonat	17,4 g
Vitamin E	0,6 g
Wasser	5,0 g

Anwendungsbeispiel A

4 ml der in Beispiel 1 beschriebenen Formulierung wurde einem 40 kg schweren Hund der mit Flöhen infestiert war auf den Rücken gegossen. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Zeitraum Tag	Anzahl der Flöhe pro Hund		% Wirkung
	unbehandelt	behandelt	
-1 Infestation mit 200 Flöhen			
0 Behandlung und Zählung	80	0	100
5, 8 Infestation mit 200 Flöhen			
9 Zählung	90	0	100
15 Infestation mit 200 Flöhen			
16 Zählung	110	0	100
19 Infestation mit 200 Flöhen (unbehandelte Tiere) 250 Flöhen (behandelte Tiere)			
20 Zählung	75	0	100
26 Infestation mit 200 Flöhen			
27 Zählung	80	0	100

Anwendungsbeispiel B

2 ml der Lösung gemäß Beispiel 4 wurden auf die Schulter eines 20 kg schweren Hundes gegeben. Das Tier wurde nach 1 und nach 6 Tagen der Behandlung mit 200 Flöhen infestiert. Jeweils am Tag 3 und am Tag 7 nach Behandlung wurden die am Hund verbliebenen Flöhe gezählt. Es konnten keine lebenden Flöhe gefunden werden. Die Wirkung war 100%.

Anwendungsbeispiel C

0,8 ml der Lösung gemäß Beispiel 4 wurden auf die Schulter einer ~8 kg schweren Katze gegeben. Das Tier wurde nach 3 und nach 7 Tagen der Behandlung mit 150 Flöhen infestiert. Jeweils am Tag 3 und am Tag 7 nach Behandlung wurden die am Hund verbliebenen Flöhe gezählt. Es konnten keine lebenden Flöhe gefunden werden. Die Wirkung war 100%.

Ermittlung der Stabilität

Zur Ermittlung der Stabilität wurden die Proben bei Temperaturen -30°C, -10°C, 0°C, +20°C, +30°C, +50°C und +60°C 4 Wochen gelagert und dann ihre Wirkstoffkonzentration mittels HPLC, Dichte, Brechungsindex, äußere Beschaffenheit und Farbe untersucht. Mit Hilfe dieser Untersuchungen konnte die Stabilität der Formulierungen belegt werden.

Patentansprüche

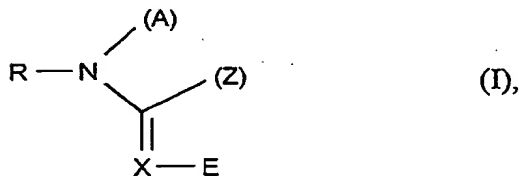
1. Wasserhaltige Formulierungen zur dermalen Bekämpfung von parasitierenden Insekten an Tieren mittels Agonisten oder Antagonisten der nicotinergen Acetylcholinrezeptoren von Insekten der folgenden Zusammensetzung:
 - a) Agonisten oder Antagonisten der nicotinergen Acetylcholinrezeptoren von Insekten in einer Konzentration von 1 bis 20 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung;
 - b) Wasser in einer Konzentration von 2,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung;
 - c) Lösungsmittel aus der Gruppe Alkohole oder gegebenenfalls substituierten Pyrrolidone in einer Konzentra-

tion von mindestens 20 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung;

d) Lösungsmittel aus der Gruppe cyclischer Carbonate oder Lactone in einer Konzentration von 5 bis 50 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung;

e) gegebenenfalls weitere Hilfsmittel aus der Gruppe Verdickungsmittel, Spreitmittel, Farbstoffe, Antioxidantien, Treibmittel, Konservierungsstoffe, Haftmittel, Emulgatoren.

2. Wasserhaltige Formulierungen gemäß Anspruch 1, in welcher als Wirkstoff ein oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel (I) eingesetzt werden



in welcher

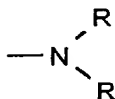
R für Wasserstoff, gegebenenfalls substituierte Reste der Gruppe Acyl, Alkyl, Aryl, Aralkyl, Heteroaryl oder Heteroarylalkyl steht;

A für eine monofunktionelle Gruppe aus der Reihe Wasserstoff- Acyl, Alkyl, Aryl steht oder für eine bifunktionelle Gruppe steht, die mit dem Rest Z verknüpft ist;

E für einen elektronenziehenden Rest steht;

X für die Reste -CH= oder =N- steht, wobei der Rest -CH= anstelle eines H-Atoms mit dem Rest Z verknüpft sein kann;

Z für eine monofunktionelle Gruppe aus der Reihe Alkyl, -O-R, -S-R,



steht,

wobei die Reste R gleich oder verschieden sind und die oben angegebene Bedeutung haben.

oder für eine bifunktionelle Gruppe steht, die mit dem Rest A oder dem Rest X verknüpft ist.

3. Formulierungen gemäß Anspruch 2, in welchen als Wirkstoff eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I), in welcher die Reste folgende Bedeutung haben, eingesetzt werden:

R steht für Wasserstoff sowie für gegebenenfalls substituierte Reste aus der Reihe Acyl, Alkyl, Aryl, Aralkyl, Heteroaryl, Heteroarylalkyl, Heterocyclalkyl.

Als Acylreste seien genannt Formyl, Alkylcarbonyl, Arylcarbonyl, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, (Alkyl)-(Aryl)-phosphoryl, die ihrerseits substituiert sein können.

Als Alkyl seien genannt C₁₋₁₀-Alkyl, die ihrerseits substituiert sein können.

Als Aryl seien genannt Phenyl, Naphthyl.

Als Aralkyl seien genannt Phenylmethyl, Phenylethyl.

Als Heteroaryl seien genannt Thienyl, Furyl, Thiazolyl, Imidazolyl, Pyridyl, Benzthiazolyl.

Als Heteroarylalkyl seien genannt Heteroarylmethyl, Heteroarylethyl, wobei die Heteroarylreste bis zu 6 Ringatome und N, O, S, als Heteroatome enthalten.

Als Heterocyclalkyl sei genannt Tetrahydrofuranlyl.

Als Heterocyclalkylalkyl sei genannt Heterocyclalkylmethyl.

Als Substituenten seien aufgeführt:

Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen, wobei die Halogenatome gleich oder verschieden sind und als Halogenatome, Fluor, Chlor oder Brom, stehen, Hydroxy; Halogen, Cyano; Nitro; Amino; Monoalkyl- und Dialkylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen je Alkylgruppe, Carboxyl; Carbalkoxy mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Sulfo (-SO₃H); Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Phenylsulfonyl, Chlorpyridylamino und Chlorpyridylmethylamino.

A steht für Wasserstoff sowie für gegebenenfalls substituierte Reste aus der Reihe Acyl, Alkyl, Aryl, die die bei R angegebenen Bedeutungen haben. A steht ferner für eine bifunktionelle Gruppe. Genannt sei gegebenenfalls substituiertes Alkyl mit 1-4, insbesondere 1-2 C-Atomen, wobei als Substituenten die weiter oben aufgezählten Substituenten genannt seien und wobei die Alkylengruppen durch Heteroatome aus der Reihe N, O, S unterbrochen sein können.

A und Z können gemeinsam mit den Atomen, an welche sie gebunden sind, einen gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Ring bilden. Der heterocyclische Ring kann weitere 1 oder 2 gleiche oder verschiedene Heteroatome und/oder Heterogruppen enthalten. Als Heteroatome stehen vorzugsweise Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff und als Heterogruppen N-Alkyl, wobei Alkyl der N-Alkyl-Gruppe 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält.

Als heterocyclische Ringe seien genannt Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin, Hexamethylenimin, Hexahydro- 1,3,5-triazin, Morpholin, Oxadiazin, die gegebenenfalls durch Methyl substituiert sein können.

E steht für einen elektronenziehenden Rest.

X steht für -CH= oder -N=

Z steht für gegebenenfalls substituierte Reste Alkyl, -OR, -SR, -NRR (R gleich oder verschieden), wobei R und die Substituenten die oben angegebene Bedeutung haben.

Z kann außer dem obengenannten Ring gemeinsam mit dem Atom, an welches es gebunden ist und dem Rest



an der Stelle von X einen gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Ring bilden. Der heterocyclische Ring kann weitere 1 oder 2 gleiche oder verschiedene Heteroatome und/oder Heterogruppen enthalten. Als Heteroatome stehen Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff und als Heterogruppen N-Alkyl, wobei die Alkyl oder N-Alkyl-Gruppe 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthält.

Als heterocyclische Ringe seien Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin, Hexamethylenimin, Morpholin und N-Methylpiperazin genannt.

4. Formulierungen gemäß Anspruch 2, in welchen als Wirkstoff einer oder mehrere der Verbindungen der Formel (I), in welcher die Reste folgende Bedeutung haben, enthalten sind:

R steht für gegebenenfalls substituierte Reste aus der Reihe Heteroarylmethyl oder Heteroarylethyl, wobei als Heteroaryl genannt sei: Thienyl, Furyl, Thiazolyl, Imidazolyl, Pyridyl, Benzthiazolyl.

Als Substituenten seien aufgeführt:

Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Trifluormethyl; Hydroxy; Fluor, Chlor und Brom; Cyano; Nitro; Amino;

A steht für Wasserstoff sowie für eine mit dem Rest Z verknüpfte bifunktionelle gegebenenfalls substituierte Alkylengruppe mit 2 C-Atomen, wobei als Substituenten die weiter oben aufgezählten Substituenten genannt seien und wobei die Alkylengruppe durch 1 Heteroatom aus der Reihe N, O, S unterbrochen sein kann.

A und Z können gemeinsam mit den Atomen, an welche sie gebunden sind, einen gesättigten oder ungesättigten 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden. Der heterocyclische Ring kann weitere 1 oder 2 gleiche oder verschiedene Heteroatome und/oder Heterogruppen enthalten. Als Heteroatome stehen Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff und als Heterogruppen N-Alkyl, wobei Alkyl der N-Alkyl-Gruppe 1 oder 2 Kohlenstoffatome enthält.

E steht für NO₂, CN.

X steht für -CH= oder -N=

Z steht für gegebenenfalls substituierte Reste Alkyl, -OR', -SR', -NR'R' (die Reste R' sind gleich oder verschieden), wobei R' und die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R' steht für Wasserstoff sowie für gegebenenfalls substituierte Reste aus der Reihe Acyl, Alkyl, Aryl, Alkylaryl, Heteroaryl, Heteroarylalkyl.

Als Acylreste seien genannt Formyl, Alkylcarbonyl, Arylcarbonyl, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, (Alkyl)-(Aryl)-phosphoryl.

Als Alkyl sei C₁₋₄-Alkyl genannt.

Als Aryl sei Phenyl genannt.

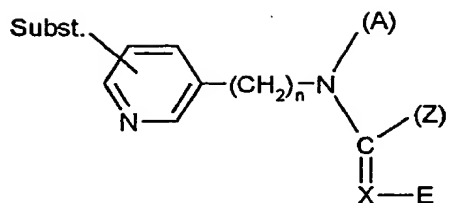
Als Alkylaryl seien genannt Phenylmethyl, Phenylethyl.

Als Heteroarylalkyl seien genannt Heteroarylmethyl, Heteroarylethyl, wobei als Heteroaryl genannt sei Thienyl, Furyl, Thiazolyl, Imidazolyl, Pyridyl, Benzthiazolyl.

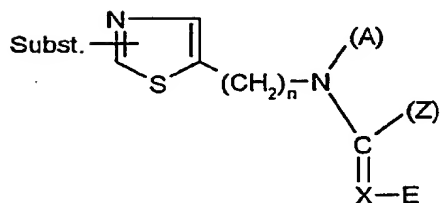
Als Substituenten der Reste R' seien aufgeführt:

Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen, wobei die Halogenatome gleich oder verschieden sind und als Halogenatome, Fluor, Chlor oder Brom, stehen, Hydroxy; Fluor, Chlor und Brom; Cyano; Nitro; Amino; Monoalkyl- und Dialkylamino mit vorzugsweise 1 oder 2 Kohlenstoffatomen je Alkylgruppe, Carboxyl; Carbalkoxy mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, Sulfo (-SO₃H); Alkylsulfonyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, Phenylsulfonyl, Chlorpyridylamino und Chlorpyridylmethylamino.

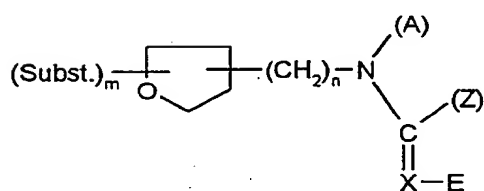
5. Formulierungen gemäß Anspruch 1, in welchen als Wirkstoffe eine oder mehrere der Verbindungen der allgemeinen Formel (II), (III) und (IV) enthalten sind



(II),



(III),



(IV),

wobei in Formeln (II), (III) und (IV)

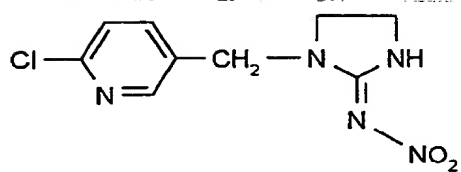
n für 1 oder 2 steht,

m für 0, 1 oder 2 steht.

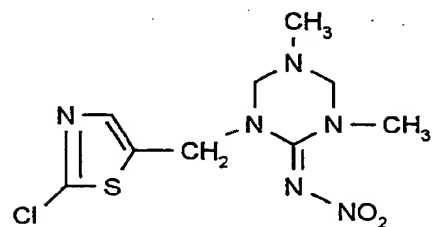
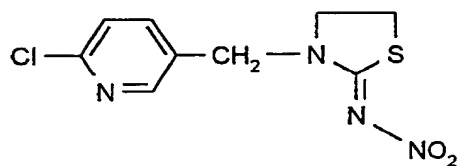
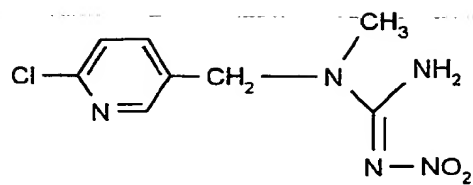
Subst. für einen der in Ansprüchen 2 bis 4 aufgeführten Substituenten steht,

A, Z, X und E die in Ansprüchen 2 bis 4 angegebenen Bedeutungen haben.

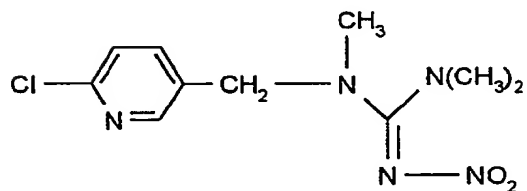
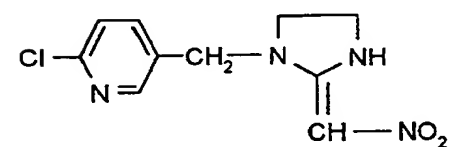
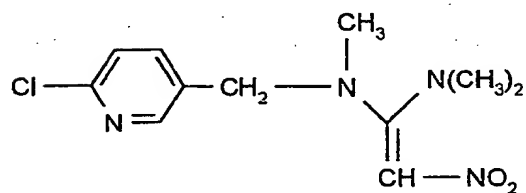
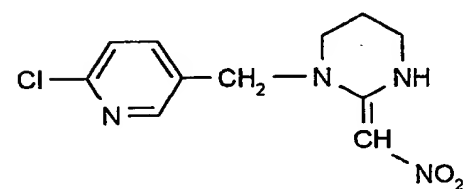
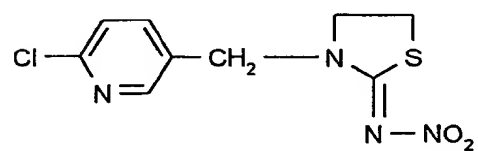
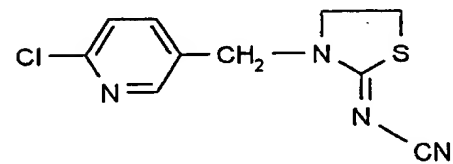
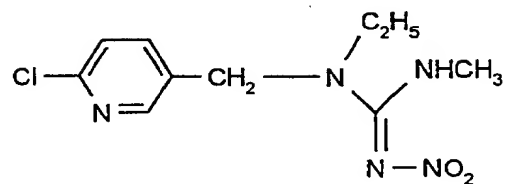
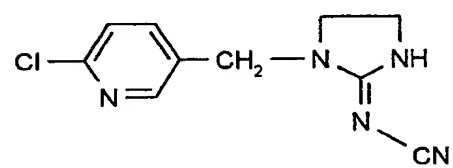
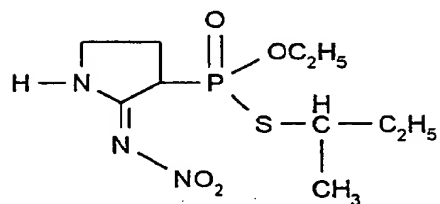
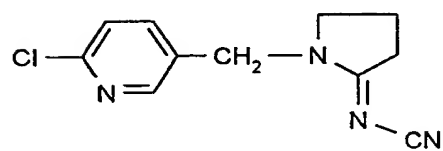
6. Formulierungen gemäß Anspruch 1, wobei als Wirkstoff eine oder mehrere der folgenden Verbindungen enthalten sind:

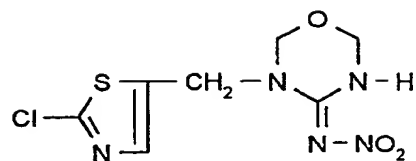
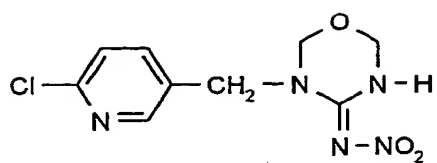


Imidacloprid

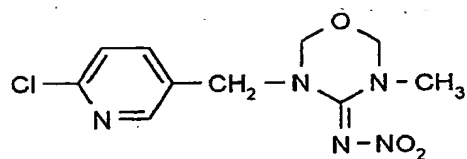


AKD 1022

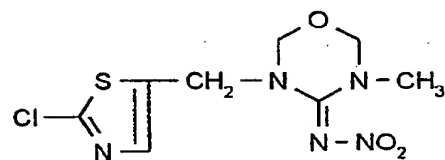




5



10



15

20

25

30

35

40

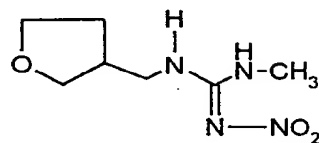
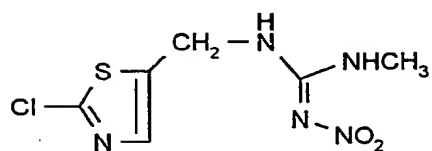
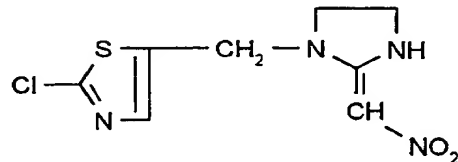
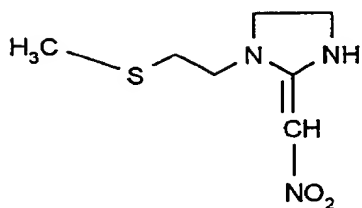
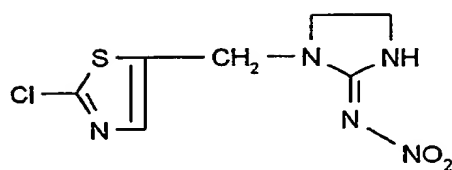
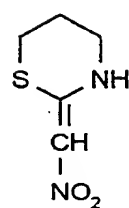
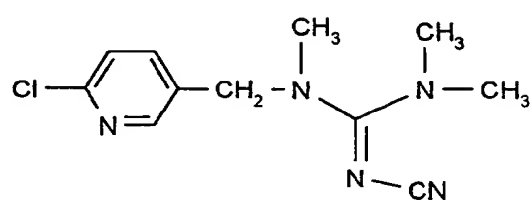
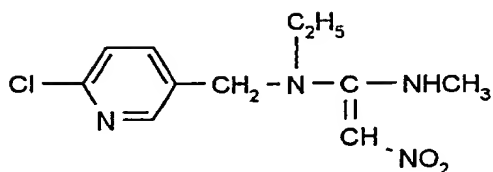
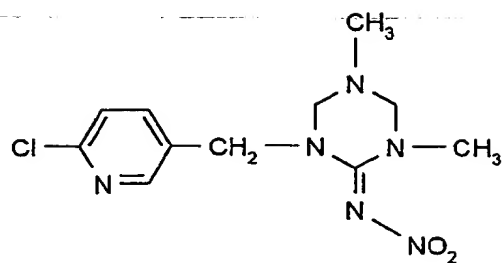
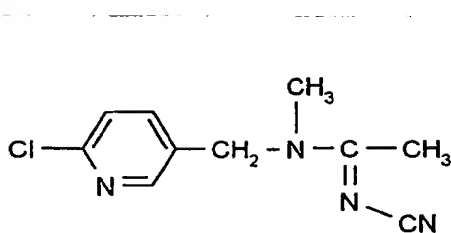
45

50

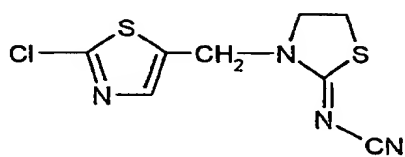
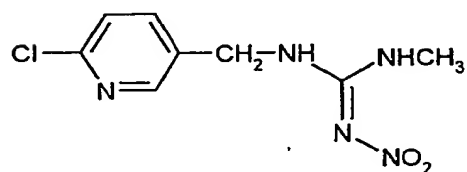
55

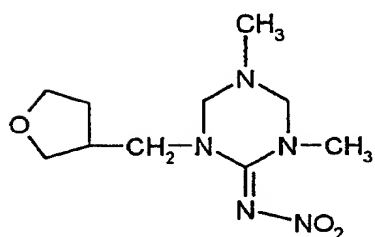
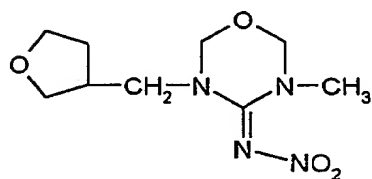
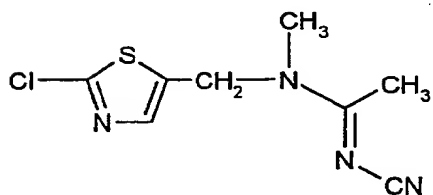
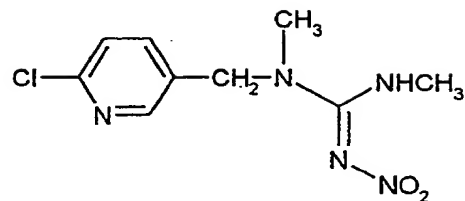
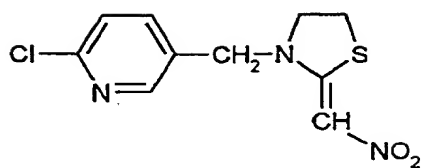
60

65



Ti435





7. Verfahren zur Herstellung der Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den oder die Wirkstoff(e) mit Wasser und dem oder den angegebenen Lösungsmitteln zu einer homogenen Lösung vermischt und gegebenenfalls die weiteren Hilfsstoffe zusetzt.

- Leerseite -